

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-146498

(P2001-146498A)

(43)公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51)Int.Cl.
C 30 B 29/06
H 01 L 21/322
27/12

識別記号

F I
C 30 B 29/06
H 01 L 21/322
27/12

テ-マコード(参考)
A 4G077
Y
B

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-322487

(22)出願日 平成11年11月12日 (1999.11.12)

(71)出願人 000190149

信越半導体株式会社
東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72)発明者 飯田 誠

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社半導体磯部研究所内

(72)発明者 木村 雅規

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社半導体磯部研究所内

(74)代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

Fターム(参考) 4G077 AB01 BA04 CF06 CF10 FE11
FG11 PA06 PB05

(54)【発明の名称】 シリコン単結晶ウエーハおよびその製造方法並びにSOIウエーハ

(57)【要約】

【課題】 窒素をドープしたOSF領域を含むN-領域で引上げた結晶を無欠陥ウエーハとして使用するにはOSF領域を不活性化することが必要で、そのための結晶引上げ条件を探査し、制御幅が広く、制御しやすい安定した製造条件の下で、ボイド型欠陥や転位クラスターを排除した全面N-領域からなるCZ法による無欠陥シリコン単結晶ウエーハおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 CZ法によって育成されたシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドープされ、全面N-領域からなり、かつ格子間酸素濃度が8ppma以下、或は窒素がドープされ、全面から少なくともボイド型欠陥と転位クラスターが排除されており、かつ格子間酸素濃度が8ppma以下であるシリコン単結晶ウエーハおよびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラルスキー法によって育成されたシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドープされ、全面Nー領域からなり、かつ格子間酸素濃度が8 ppm a以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項2】 チョ克拉ルスキー法によって育成されたシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドープされ、全面から少なくともボイド型欠陥と転位クラスターが排除されており、かつ格子間酸素濃度が8 ppm a以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項3】 前記格子間酸素濃度が5 ppm a以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項4】 前記ドープされた窒素濃度が 1×10^{14} / cm³ 以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項5】 前記ドープされた窒素濃度が 5×10^{14} / cm³ 以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項6】 前記請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハの一主面に、EG処理が施されていることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項7】 前記請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハを、SOI層として用いたことを特徴とするSOIウエーハ。

【請求項8】 チョ克拉ルスキー法によりシリコン単結晶を育成する際に、窒素をドープしながら結晶全面がNー領域となり、かつ格子間酸素濃度が8 ppm a以下となる条件で引上げた単結晶から製造することを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項9】 前記ドープする窒素濃度を 1×10^{14} / cm³ 以上とし、かつ結晶全面がNー領域となる条件として、F/G (F:引上速度、G:結晶固液界面の温度勾配) 値が結晶面内の全ての位置で0.14~0.22 mm² / K · min の範囲内で育成した単結晶から製造することを特徴とする請求項8に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項10】 前記ドープする窒素濃度を 5×10^{14} / cm³ 以上とし、かつ結晶全面がNー領域となる条件として、F/G 値が結晶面内の全ての位置で0.12~0.24 mm² / K · min の範囲内で育成した単結晶から製造することを特徴とする請求項8に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項11】 前記請求項8ないし請求項10のいずれか1項に記載した製造方法により製造されたシリコン単結晶ウエーハに熱処理を施すことを特徴とするシリコ

ン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項12】 前記熱処理を急速加熱・急速冷却装置により行うことを特徴とする請求項11に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒素がドープされ、結晶欠陥が殆どない無欠陥シリコン単結晶ウエーハおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、DRAM等の半導体回路の高集積化に伴う素子の微細化に伴い、その基板となるチョ克拉ルスキー法（以下、CZ法と略記することがある）で作製されたシリコン単結晶に対する品質要求が高まっている。特に、FPD、LSTD、COP等のグローンイン（Grown-in）欠陥と呼ばれ、酸化膜耐圧特性やデバイスの特性を悪化させる、単結晶成長起因の欠陥が存在し、その密度の低減とサイズの縮小が重要視されている。

【0003】これらの欠陥を説明するに当たって、先ず、シリコン単結晶に取り込まれるベイカンシイ（Vacency、以下Vと略記することがある）と呼ばれる空孔型の点欠陥と、インタースティアルーサリコン（Interstitial-Si、以下Iと略記することがある）と呼ばれる格子間型シリコン点欠陥のそれぞれの取り込まれる濃度を決定する因子について、一般的に知られていることを説明する。

【0004】シリコン単結晶において、Vー領域とは、Vacancy、つまりシリコン原子の不足から発生する凹部、穴のようなものが多い領域であり、Iー領域とは、シリコン原子が余分に存在することにより発生する転位や余分なシリコン原子の塊が多い領域のことであり、そしてVー領域とIー領域の間には、原子の不足や余分がない（少ない）ニュートラル領域（Neutral領域、以下Nー領域と略記することがある）が存在していることになる。そして、前記グローンイン欠陥（FPD、LSTD、COP等）というのは、あくまでもVやIが過飽和な状態の時に発生するものであり、多少の原子の偏りがあっても、飽和以下であれば、欠陥としては存在しないことが判ってきた。

【0005】この両点欠陥の濃度は、CZ法における結晶の引上げ速度（成長速度）Fと結晶中の固液界面近傍の温度勾配Gとの関係から決まることが知られている。また、Vー領域とIー領域との間のNー領域には、OSF（酸化誘起積層欠陥、Oxidation Induced Stacking Fault）と呼ばれるリング状に発生する欠陥の存在が確認されている。

【0006】これら結晶成長起因の欠陥を分類すると、例えば成長速度が0.6 mm/min前後以上と比較的高速の場合には、空孔タイプの点欠陥が集合したボイド

起因とされているF P D、L S T D、C O P等のボイド型欠陥が結晶径方向全域に高密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はV-リッチ領域と呼ばれている。また、成長速度が0.6 mm/min以下の場合は、成長速度の低下に伴い、上記したO S F リングが結晶の周辺から発生し、このリングの外側に転位ループ起因と考えられているL/D (Large Dislocation: 格子間転位ループの略号、L S E P D、L F P D等) の欠陥が低密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はI-リッチ領域と呼ばれている。さらに、成長速度を0.4 mm/min前後以下に低速にすると、O S F リングがウエーハの中心に凝集して消滅し、全面がI-リッチ領域となる。

【0007】また、最近V-リッチ領域とI-リッチ領域の中間でO S F リングの外側に、空孔起因のF P D、L S T D、C O Pも、転位ループ起因のL S E P D、L F P Dも、さらにはO S F も存在しないN-領域の存在が発見されている。この領域はO S F リングの外側にあり、そして、酸素析出熱処理を施し、X-ray観察などで析出のコントラストを確認した場合に、酸素析出がほとんどなく、かつ、L S E P D、L F P Dが形成されるほどリッチではないI-リッチ領域側である。さらに、O S F リングの内側にも、空孔起因のボイド型欠陥も、転位ループ起因の欠陥も存在せず、O S F も存在しないN-領域の存在が確認されている。

【0008】これらのN-領域は、通常の方法では、成長速度を下げた時に成長軸方向に対して斜めに存在するため、ウエーハ面内では一部分にしか存在しなかった。このN-領域について、ボロンコフ理論 (V. V. Vronkov; Journal of Crystal Growth, 59 (1982) 625~643) では、引上げ速度(F)と結晶固液界面軸方向温度勾配(G)の比であるF/Gというパラメータが点欠陥のトータルな濃度を決定すると唱えている。このことから考えると、面内で引上げ速度は一定のはずであるから、面内でGが分布を持つために、例えば、ある引上げ速度では中心がV-リッチ領域でN-領域を挟んで周辺でI-リッチ領域となるような結晶しか得られなかった。

【0009】そこで最近、面内のGの分布を改良して、この斜めでしか存在しなかったN-領域を、例えば、引上げ速度Fを徐々に下げながら引上げた時に、ある引上げ速度でN-領域が横全面に広がった結晶が製造できるようになった。また、この全面N-領域の結晶を長さ方向へ拡大するには、このN-領域が横に広がった時の引上げ速度を維持して引上げればある程度達成できる。また、結晶が成長するに従ってGが変化することを考慮し、それを補正して、あくまでもF/Gが一定になるように、引上げ速度を調節すれば、それなりに成長方向にも、全面N-領域となる結晶が拡大できるようになつた。すなわち、C Z結晶引上げ時のF/Gを制御し、全

面N-領域で引き上げることによりボイド型欠陥および転位クラスターを低減することが可能となったが、F/Gの制御幅のマージンが非常に狭いという問題があつた。

【0010】一方、従来から、窒素をドープしたシリコン単結晶が、F Zシリコン中の欠陥を減らすことが知られており、この方法は、窒素の特異な酸素析出特性等を利用しながらC Z法にも応用されている。そこで、本発明者らは、特願平11-022919号で、窒素をドープすることによりN-領域が拡大することを利用して、全面N-領域のウエーハの歩留りおよび生産性向上させる製造条件を提案した。

【0011】しかし、窒素をドープした場合に、ボイド型欠陥がなく、I-リッチ領域に見られるような転位クラスターのないN-領域が大きく拡大することは確かであるが、そのほとんどはO S F 領域を含んだN-領域であり、無欠陥ウエーハとして実際に使用することができるO S F 領域を含まないN-領域の拡大は比較的少なかった。また、この窒素をドープした場合のO S F 領域は、窒素ノンドープのO S F 領域に比べてO S F 核の密度が数倍高く、さらにそのO S F 核が起因となって発生する転位ループが存在し、デバイスに悪影響を及ぼすという問題もあった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題点に鑑みられたもので、窒素をドープした場合のO S F 領域を含むN-領域で引上げた結晶を無欠陥ウエーハとして使用するにはO S F 領域を不活性化することが必要で、そのための結晶引上げ条件を探索し、制御幅が広く、制御し易い安定した製造条件の下で、ボイド型欠陥や転位クラスターを排除した全面N-領域からなるC Z法によるシリコン単結晶ウエーハを高生産性、高歩留りを維持しながら製造することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するために為されたもので、本発明の請求項1に記載した発明は、チョクラルスキー法によって育成されたシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドープされ、全面N-領域からなり、かつ格子間酸素濃度が8 ppm以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハである。

【0014】このように、シリコンウエーハの格子間酸素濃度を8 ppm以下としたことによって、N-領域中にO S F 領域が含まれていたとしても、そのO S F 領域からO S F が発生することはなく、セコエッティングにより転位ループが観察されることもなく、デバイス特性に影響を及ぼすような欠陥が存在しない実質的な無欠陥ウエーハとなる。

【0015】そして、本発明の請求項2に記載した発明は、チョクラルスキー法によって育成されたシリコン単

結晶ウエーハであって、窒素がドープされ、全面から少なくともボイド型欠陥と転位クラスターが排除されており、かつ格子間酸素濃度が8 ppm以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハである。このように、結晶全面から少なくともボイド型欠陥と転位クラスターが排除されており、酸素濃度が8 ppm以下であるので、請求項1と同様に実質的な無欠陥ウエーハとなる。

【0016】これらの場合、請求項3に記載したように、格子間酸素濃度を5 ppm以下とすることができる。このように、酸素濃度が5 ppm以下であれば、ほぼ完全に無欠陥シリコン単結晶ウエーハとすることができるので、このウエーハを用いて酸化膜耐圧(TZD B (Time Zero Dielectric Breakdown))を測定した場合、ほぼ100%の良品率が得られる。

【0017】また、これらの場合、請求項4に記載したように、ドープされた窒素濃度を $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 以上とすることができます。このように、窒素濃度が $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 以上であれば、窒素の酸素析出促進効果により、低酸素でありながら、バルク部においてある程度の酸素析出が得られるため、IG (Intrinsic Gettering、内部ゲッタリング) 効果が期待できる。

【0018】さらに、請求項5に記載したように、ドープされた窒素濃度が $5 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 以上であることがあましい。このように、窒素濃度が $5 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 以上であればさらに酸素析出促進効果が向上し、IG効果が高いものとなる。

【0019】そして本発明の請求項6に記載した発明は、前記請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハの一主面に、EG処理が施されているシリコン単結晶ウエーハである。このように、窒素濃度を高めることによりある程度のIG効果が期待できるが、それだけでは不十分である場合もあるので、デバイスが作製される主面とは反対側の主面に、例えばPBS(ポリバックシール(登録商標))やBSD(バックサイドダメージ)などのEG(External Intrinsic Gettering、外部ゲッタリング)処理を施すことが好ましい。

【0020】さらに本発明の請求項7に記載した発明は、前記請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハを、SOI層として用いたSOIウエーハである。このような実質的に無欠陥ウエーハをSOI(Silicone On Insulator)層として使用すれば、ボイド型欠陥がSOI層を貫通するために生ずる絶縁不良が発生せず、また、CZウエーハであるため大口径化が可能であり、しかも比較的安価に得られるので、高品質のSOIウエーハの製造コスト低減を図ることができる。

【0021】次に本発明の請求項8に記載した発明は、

チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する際に、窒素をドープしながら結晶全面がN領域となり、かつ格子間酸素濃度が8 ppm以下となる条件で引上げた単結晶から製造するシリコン単結晶ウエーハの製造方法である。

【0022】このように、実質的な無欠陥ウエーハは、格子間酸素濃度を8 ppm以下に制御しながら、窒素をドープすることにより拡大されたN領域を使用して引上げができる。これにより、引上げ速度FとF/G値のN領域マージンを格段に増加することができ、従来に比べ高生産性、高歩留りが実現できる。引上げられた結晶からウエーハへの加工は公知の方法で行えよ。

【0023】この場合、請求項9に記載したように、この無欠陥ウエーハは、ドープする窒素濃度を $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 以上とし、かつ結晶全面がN領域となる条件として、F/G(F:引上げ速度、G:結晶固液界面の温度勾配)値が結晶面内の全ての位置で0.14~0.22 mm²/K·minの範囲内で育成した単結晶から製造することができる。このように、引上げ条件として具体的に窒素濃度が $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 以上であれば、F/Gを0.14~0.22 mm²/K·minの範囲内に制御すればよく、容易に制御することができる。

【0024】さらにこの場合、請求項10に記載したように、ドープする窒素濃度を $5 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 以上とし、かつ結晶全面がN領域となる条件として、F/G値が結晶面内の全ての位置で0.12~0.24 mm²/K·minの範囲内で育成した単結晶から製造することができる。このように、ドープする窒素濃度が $5 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 以上の場合には、F/G値は0.12~0.24 mm²/K·minの範囲でよいので、制御幅が広く、非常に制御が容易である。

【0025】本発明の請求項11に記載した発明は、前記請求項8ないし請求項10のいずれか1項に記載した製造方法により製造されたシリコン単結晶ウエーハの製造方法である。このように、本発明の製造方法により製造されたシリコン単結晶ウエーハは、その酸素濃度が8 ppm以下であるので、OSFが発生することはないが、残存している微小な酸素析出物が表面に出ると若干耐圧特性を劣化させる場合がある。そこで、表面に熱処理を施して、その微小な酸素析出物を溶解することにより、より確実に高品質ウエーハを得ることができ。

【0026】この場合、請求項12に記載したように、熱処理を急速加熱・急速冷却装置(RTA装置、Rapid Thermal Annealer)を用いて行うことが望ましい。この装置は、枚葉式の自動連続熱処理装置であって、熱処理前後の加熱、冷却を数秒~数百秒で行うので、弊害の多い長時間の熱履歴をウエーハに

与えることなく、数秒～数百秒の短時間の効果的な熱処理を施すことができる。また、表面に露出した微小な酸素析出物は、高温短時間のRTAプロセスのアルゴン、水素等によるアニールで簡単に消滅させることができる。さらに、より強力にIG能力を付加したい場合は、窒素雰囲気でのRTAプロセス等により、IG能力を増加させることもできる。

【0027】以下、本発明につき詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。説明に先立ち各用語につき予め解説しておく。

1) FPD (Flow Pattern Defect) とは、成長後のシリコン単結晶棒からウェーハを取り出し、表面の歪み層を弗酸と硝酸の混合液でエッティングして取り除いた後、 $K_2Cr_2O_7$ と弗酸と水の混合液で表面を無攪拌でエッティング (Seccoエッティング) することによりピットおよびさざ波模様が生じる。このさざ波模様をFPDと称し、ウェーハ面内のFPD密度が高いほど酸化膜耐圧の不良が増える（特開平4-192345号公報参照）。

【0028】2) SEPD (Secco Etch Pit Defect) とは、FPDと同一のSeccoエッティングを施した時に、流れ模様 (flow pattern) を伴うものをFPDと呼び、流れ模様を伴わないものをSEPDと呼ぶ。この中で $10\mu m$ 以上の大きいSEPD (LSEPD) は転位クラスターに起因すると考えられ、デバイスに転位クラスターが存在する場合、この転位を通じて電流がリークし、P-Nジャンクションとしての機能を果たさなくなる。

【0029】3) LSTD (Laser Scattering Tomography Defect) とは、成長後のシリコン単結晶棒からウェーハを取り出し、表面の歪み層を弗酸と硝酸の混合液でエッティングして取り除いた後、ウェーハを劈開する。この劈開面より赤外光を入射し、ウェーハ表面から出た光を検出することでウェーハ内に存在する欠陥による散乱光を検出することができる。ここで観察される散乱体については学会等すでに報告があり、酸素析出物とみなされている（J.

J. A. P. Vol. 32, P3679, 1993参考）。また、最近の研究では、八面体のボイド（穴）であるという結果も報告されている。

【0030】4) COP (Crystal Originated Particle) とは、ウェーハの中心部の酸化膜耐圧を劣化させる原因となる欠陥で、SeccoエッチではFPDになる欠陥が、SC-1洗浄 ($NH_4OH : H_2O_2 : H_2O = 1 : 1 : 10$ の混合液による洗浄) では選択エッティング液として働き、COPになる。このピットの直径は $1\mu m$ 以下で光散乱法で調べる。

【0031】5) L/D (Large Dislocation: 格子間転位ループの略号) には、LSEP

D、LFPD等があり、転位ループ起因と考えられている欠陥である。LSEPDは、上記したようにSEPDの中でも $10\mu m$ 以上の大きいものをいう。また、LFPDは、上記したFPDの中でも先端ピットの大きさが $10\mu m$ 以上の大きいものをいい、こちらも転位ループ起因と考えられている。

【0032】従来方法によりF/Gを制御して作製される無欠陥結晶は、N-領域となる引上げ速度が低速であり、また、F/Gのマージンも少ないため、生産性、歩留まり共に低かった。これに対し、本発明者らが先に特願平11-022919号で提案したように、窒素をドープしてF/Gを制御した場合、N-領域、すなわち、ボイド型欠陥 (FPD, COP等) が存在せずI-リッチ領域に見られるような転位クラスターも存在しない領域は大きく拡大するが、その殆どはOSF領域を含む領域の拡大であり、無欠陥ウェーハとして実際に使用することのできるOSF領域を含まないN-領域の拡大は比較的少ないので、その部分の引上げ速度は従来方法に比べてさほど向上しない。つまり、F/Gのマージンがある程度拡大することにより、無欠陥結晶の製造歩留りの向上は期待できるが、生産性はさほど変化がないということになる。

【0033】また、この窒素をドープした場合のOSF領域は、窒素ノンドープのOSF領域に比べてOSF核の密度が数倍高く、さらにそのOSF核が起因となって発生する転位ループが存在し、デバイスに悪影響を及ぼすため、実際には使用することが困難なものであった。

【0034】そこで本発明者らは先ず、無欠陥結晶の生産性を向上し製造コストを下げるために、窒素ドープにより拡大したOSF領域を有効に利用する方法を考えた。すなわち、この領域にはボイド型欠陥が存在せず、I-リッチ領域に見られるような転位クラスターも存在せず、しかも比較的高速で育成可能で、かつF/Gのマージンが広いためである。

【0035】このようにOSF領域を含むN-領域で引上げた結晶も無欠陥ウェーハとして使用することができるかどうかを検討した結果、引上げ結晶中に含まれる酸素濃度を極低酸素にすれば、OSFを不活性にすることができる（デバイス特性に影響を与えない）ことを見出した。すなわち、OSFが不活性であれば拡大N-領域を有効に利用できるので、従来に比べて極めて高生産性、高歩留りで無欠陥ウェーハを製造することが可能となる。

【0036】そこで、この窒素ドープによる拡大OSF領域と酸素濃度の関係に注目し、詳細な実験と調査を行った。その結果、酸素濃度が高い場合 (18ppma (日本電子工業振興協会 (JEIDA) 規格) 以上) には、 $1150^\circ C / 100$ 分、ウェットO₂雰囲気下のOSFテストによってOSFが発生した。また、セコエッティング (Secco Etching) により転位ループ

が高密度に観察されたが、酸素濃度が10 ppm以下になると、OSFおよび転位ループの密度は減少し、さらに8 ppm以下になると、OSFや転位ループは全く発生しなくなった。つまり、この窒素ドープにより拡大したOSF領域を使用しても、酸素濃度を8 ppm以下にすることにより、OSFを不活性にできるということになり、ボイド型欠陥、転位クラスター、OSF、およびOSF上の転位ループ等の無い無欠陥シリコン単結晶が、高生産性および高歩留まりで製造可能であることが判明した。

【0037】次にこれらの結晶の酸化膜耐圧特性について調査した。その結果、酸素濃度が低下するほど、良好な耐圧特性を示す結果となった。これは、OSF核となり得る酸素析出物のサイズに依存しているものと思われる。すなわち、酸素濃度の低下に伴い酸素析出物のサイズが小さくなり、酸化膜耐圧特性に影響しにくくなつたものと考えられる。そして、酸素濃度が5 ppm以下になると、耐圧特性(TZDB)は良品率がほぼ100%となった。但し、5 ppm以下の酸素濃度のウエーハでは析出物もなく低酸素であるため、ゲッタリング能力が殆どなくなる。よって、程良くゲッタリング能力(IG能力)も必要な場合の酸素濃度は5~8 ppmまでの選択となる。

【0038】実際の引上げ方法においては、OSF領域の発生は窒素濃度によって変化する。例えば窒素濃度が $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 以上のときは、F/G値を引上げ結晶の面内全ての位置で、0.14~0.22 mm² / K · minの範囲内で結晶を育成し、酸素濃度を8 ppm以下に調整すれば、全面が潜在的にOSF核を持っている領域(潜在OSF領域:酸素濃度が8 ppmを超えるとOSFが発生する領域)となる。

【0039】ここで、酸素濃度の制御方法は従来より慣用されているように、ルツボ回転速度や磁場印加、そしてガス流の制御等によりコントロールすることができる。また、窒素濃度が高くなれば、この潜在OSF領域もさらに拡大し、例えば窒素を $5 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 以上ドープした場合は、F/G値を引上げ結晶の面内すべての位置で、0.12~0.24 mm² / K · minの範囲内で結晶を育成すればよい。

【0040】このような方法によれば、単結晶の育成が高速成長かつ広いマージンで可能となる。次いでこれを通常の方法に従い、スライス、面取り、研削、エッチング、鏡面仕上げ研磨等の工程を経てウエーハに加工すれば、ボイドもOSFも転位クラスターも、さらにはOSF上の転位ループも存在しない無欠陥シリコン単結晶ウエーハを製造することができる。

【0041】ここでさらにウエーハの機能を高めるために、デバイスの作製が予定される主面の反対側の主表面にPBS、BSD等のEC処理を施しても良い。特に、5 ppm以下の低酸素の場合は、様々な欠陥が完全に

フリーとなる結晶であるため、欠陥や電気特性は大変良好であるが、バルクの欠陥も存在しないため、ゲッタリング能力に欠ける。よって、デバイス製造ラインによってゲッタリング能力が必要とされる場合には、PBS、BSD等のEC処理を行い、ゲッタリング能力を付加しても良い。

【0042】また、酸素濃度が8~5 ppmの場合には、OSFは発生させないが、微小な析出物が残存している。よってゲッタリング能力は上記のウエーハよりもあるが、微小析出物が表面に出ると、若干耐圧特性を劣化させる場合がある。そこで、この場合は何らかの熱処理を施すことにより、表面のみその微小な酸素析出物を溶解させてしまえば良く、例えば、RTAプロセスにおいて、アルゴン、水素、窒素等の雰囲気下でのアニールで簡単に消滅させることができる。この場合、この析出物は非常に小さいため、RTA装置の高温短時間プロセスでも十分消滅させることができるのである。

【0043】ここで、RTAプロセスとは、熱処理をRTA装置(Rapid Thermal Annealer、急速加熱・急速冷却装置)を用いて行う工程であって、この装置は、枚葉式の自動連続熱処理装置であり、熱処理前後の加熱、冷却を数秒~数百秒で行うので、弊害の多い長時間の熱履歴をウエーハに与えることなく、数秒~数百秒の短時間の効果的な熱処理を施すことができるものである。

【0044】さらに、どのウエーハに対しても、より強力にゲッタリング能力を付加したい場合には、すでに良く知られている、窒素雰囲気下でのRTAプロセス等により、ゲッタリング能力を増加させてもよい。

【0045】加えて、このような実質的に無欠陥であるシリコン単結晶ウエーハをSOI層として使用すれば、ボイド型欠陥がSOI層を貫通するために生ずる不良が発生することはない。すなわち、例えば2枚のシリコンウエーハを酸化膜を介して貼り合わせた後、デバイス作製側基板を薄膜化してSOI層を作製する際に、貼り合せるシリコンウエーハの内、少なくともSOI層となるデバイス作製側基板を本発明のシリコンウエーハとすれば、薄膜化後のSOI層にも欠陥は存在せず、極めて良好な特性を有するものとなる。また、CZウエーハであるため大口径化が可能であり、しかも比較的安価に得られるので、高品質のSOIウエーハの製造コストの低減を図ることができる。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。まず、本発明で使用するCZ法による単結晶引上げ装置の構成例を図1により説明する。図1に示すように、この単結晶引上げ装置30は、引上げ室31と、引上げ室31中に設けられたルツボ32と、ルツボ32の周囲に配置されたピータ34と、ルツボ32を回転させるルツボ保持軸33

およびその回転機構（図示せず）と、シリコンの種結晶5を保持するシードチャック6と、シードチャック6を引上げるワイヤ7と、ワイヤ7を回転又は巻き取る巻取機構（図示せず）を備えて構成されている。ルツボ32は、その内側のシリコン融液（湯）2を収容する側には石英ルツボが設けられ、その外側には黒鉛ルツボが設けられている。また、ヒータ34の外側周囲には断熱材35が配置されている。

【0047】また、本発明の製造方法に關わる製造条件を設定するために、結晶1の固液界面4の外周に環状の固液界面断熱材8を設け、その上に上部巻繞断熱材9が配置されている。この固液界面断熱材8は、その下端とシリコン融液2の湯面3との間に3～5cmの隙間10を設けて設置されている。上部巻繞断熱材9は条件によっては使用しないこともある。さらに、冷却ガスを吹き付けたり、輻射熱を遮って単結晶を冷却する不図示の筒状の冷却装置を設けてもよい。別に、最近では引上げ室31の水平方向の外側に、図示しない磁石を設置し、シリコン融液2に水平方向あるいは垂直方向等の磁場を印加することによって、融液の対流を抑制し、単結晶の安定成長をはかる、いわゆるMCZ法が用いられることが多い。

【0048】次に、上記の単結晶引上げ装置30による窒素ドープ単結晶育成方法について説明する。まず、ルツボ32内でシリコンの高純度多結晶原料を融点（約1420°C）以上に加熱して融解する。この時、窒素をドープするために、例えば窒化膜付きシリコンウエーハを投入しておく。次に、ワイヤ7を巻き出すことにより融液2の表面略中心部に種結晶5の先端を接触又は浸漬させる。その後、ルツボ保持軸33を適宜の方向に回転させるとともに、ワイヤ7を回転させながら巻き取り種結晶5を引上げることにより、単結晶育成が開始される。以後、引上げ速度と温度を適切に調節することにより略円柱形状の窒素をドープした単結晶棒1を得ることができる。

【0049】この場合、本発明では、結晶内の温度勾配を制御するために、図1に示したように、前記固液界面断熱材8の下端とシリコン融液2の湯面3との隙間10の間隔を調整するとともに、引上げ室31の湯面上の単結晶棒1中の液状部分の外周空間において、湯面近傍の結晶の温度が例えれば1420°Cから1400°Cまでの温度域に環状の固液界面断熱材8を設け、その上に上部巻繞断熱材9を配置するようにしている。さらに、必要に応じてこの断熱材の上部に結晶を冷却する装置を設けて、これに上部より冷却ガスを吹きつけて結晶を冷却できるものとし、筒下部に輻射熱反射板を取り付けて制御するようにしてもよい。

【0050】引上げ中に、ルツボ回転数、結晶回転数、導入ガス流量、雰囲気圧力、印加磁場の強度や方向を制御することによって、結晶中の酸素濃度を8ppm以下

下となるようにすることができる。例えば、ルツボ回転数を低く、ガス流量を多く、圧力を低く、磁場を強くすることによって、酸素を所望の値以下に低減化させることができる。

【0051】次に、得られた窒素含有シリコン単結晶棒を、例えはスライス、面取り、研削、エッチング、鏡面仕上げ研磨することによって、本発明のウエーハに加工することができる。もちろん、ウエーハ加工方法はこれに限定されるものではなく、通常用いられている方法であれば、いずれの方法であってもよい。

【0052】続いて得られたウエーハに熱処理を加えてウエーハ表面に残存していた微小な酸素析出物を溶解、消滅させるようにしてもよい。本発明ではこの熱処理に急速加熱・急速冷却できる装置を使用することにした。このRTA装置としては、熱放射によるランプ加熱器のような装置を挙げることができる。また、その他市販されているものとして、例えはAST社製、SHS-2800のような装置を挙げることができ、これらは特別複雑で高価なものではない。

【0053】ここで、本発明で用いたシリコン単結晶ウエーハの急速加熱・急速冷却装置（RTA装置）の一例を示す。図2は、RTA装置の概略図である。図2の熱処理装置20は、石英からなるチャンバー21を有し、このチャンバー21内でウエーハを熱処理するようになっている。加熱は、チャンバー21を上下左右から囲繞するように配置される加熱ランプ22によって行う。このランプはそれぞれ独立に供給される電力を制御できるようになっている。

【0054】ガスの供給側は、不図示の水素ガス供給源、アルゴン供給源及び窒素ガス供給源が接続されており、任意の混合比でこれらを混合してチャンバー21内に供給することができるようになっている。ガスの排気側は、オートシャッター23が装備され、外気を封鎖している。オートシャッター23は、ゲートバルブによって開閉可能に構成される不図示のウエーハ挿入口が設けられている。また、オートシャッター23にはガス排気口が設けられており、炉内雰囲気圧力を調整できるようになっている。

【0055】そして、ウエーハ28は石英トレイ24に形成された3点支持部25の上に配置される。トレイ24のガス導入口側には、石英製のバッファ26が設けられており、導入ガスがウエーハ28に直接当たるのを防ぐことができる。また、チャンバー21には不図示の温度測定用特殊窓が設けられており、チャンバー21の外部に設置されたパイロメータ27により、その特殊窓を通してウエーハ28の温度を測定することができる。

【0056】以上のような熱処理装置20によって、ウエーハを急速加熱・急速冷却する処理は次のように行われる。まず、熱処理装置20に隣接して配置される、不図示のウエーハハンドリング装置によってウエーハ28

を挿入口からチャンバー21に入れ、トレイ24上に配置した後、オートシャッター23を閉める。チャンバー21内は所定の水素を含む還元性雰囲気で満たされる。

【0057】そして、加熱ランプ22に電力を供給し、ウエーハ28を例えば1100～シリコンの融点、特に1300℃以下の所定の温度に昇温する。この際、目的の温度になるまでに要する時間は例えば20秒程度である。次にその温度において所定時間保持することにより、ウエーハ28に高温熟処理を加えることができる。

【0058】所定時間経過し高温熟処理が終了したら、ランプ22の出力を下げウエーハ28の温度を下げる。本発明の熟処理方法は、熟処理における最高温度から700℃までの降温速度を20℃/sec以下とする方法であるが、この方法を実施する際には、パイロメータ27でウエーハ28の温度を測定しつつ、従来20～40秒間程度の時間をかけ降温速度30～60℃/secで降温していたのを、ランプ22の出力を適当に調整して降温速度を20℃/sec以下に低めるだけで良い。従って、従来から使用されているRTA装置にほとんど改造を加えずに、本発明の方法を実施することができる。最後に、ウエーハの降温が終了したらウエーハハンドリング装置によってウエーハを取り出すことにより、熟処理を完了する。

【0059】降温時間を短縮したい時は、パイロメータ27で測定したウエーハ28の温度が700℃未満になったら、例えばランプ22の出力をOFFにしてウエーハ28を急冷するようにすれば良い。あるいは、ウエーハハンドリング装置によってウエーハ28を取り出して室温の空間に移動させることによっても、700℃未満の降温速度を速めて降温時間を短縮することができる。

【0060】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施の形態を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1) 図1に示した引上げ装置30で、18インチ石英ルツボに原料多結晶シリコンをチャージし、直径6インチ、方位<100>、導電型P型のシリコン単結晶棒を引上げた。シリコン融液には3000ガウスの水平磁場を印加し、対流を抑制した。引上げ速度を0.49～0.77mm/minの範囲で変化させて結晶を育成した。

【0061】また、湯面から環状の固液界面断熱材の下端までは、4cmの空間とし、その上に10cm高さの環状固液界面断熱材を配置し、湯面から引上げ室天井までの高さをルツボ保持軸を調整して30cmに設定し、上部回轉断熱材を配備した。窒素ドープは、窒化膜付きウエーハの投入量を調整して行い、酸素濃度は、4ppma (JEIDA)となるように制御した。そして、結晶中心部でのF/G値を0.14～0.22mm²/K

・minの範囲内で引上げた。

【0062】ここで得られた単結晶棒の窒素濃度が計算上 $2 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ となる部分からウエーハを切り出し、鏡面加工を施してシリコン単結晶の鏡面ウエーハを作製し、ボイド型欠陥 (FPD、LSPD、COP) や転位クラスターの測定を行った。また、熱酸化処理を施してOSFリング発生の有無を確認した。その結果、結晶全長で上記グローイン欠陥もOSFも観察されなかつた。

10 【0063】次に、このウエーハの酸化膜耐圧特性について評価した。まず、TZDBのCモード収率を求めた。ウエーハの表面にリンドープシリコン電極（酸化膜厚25nm、電極面積8mm²）を作製し、判定電流値1mA/cm²で評価した絶縁破壊電界8MV/cm以上の良品率で評価した。また、TDDBのγモード収率についても測定を行った。これは上記リンドープシリコン電極にストレス電流0.01nA/cm²を継続的に流し、電荷量25C/cm²以上で絶縁破壊が発生するものを良品として、その良品率で評価した。

20 【0064】測定の結果、TZDBは100%であり、TDDBは平均94%と高い良品率を示した。したがって、本発明のシリコンウエーハは酸化膜耐圧特性に優れており、このウエーハをデバイス作製に用いた場合、デバイス特性の向上と歩留りの向上が期待できる。

【0065】(比較例1) 比較例として窒素ドープを行わず、引上げ速度を0.42～0.84mm/minとして引上げた以外は実施例1と全く同様の条件でシリコン単結晶棒の引上げを行い、シリコンウエーハを作製した。そして、実施例と同様にグローイン欠陥の測定とOSFの有無を測定した。その結果、ウエーハが切り出された単結晶棒の部位によっては、グローイン欠陥やOSFリングが観察された。これは、窒素をドープしない場合は、OSFが無いN領域は極めて狭い範囲であり、安定して全面N領域ウエーハを製造することは難しいことを意味している。

【0066】(実施例2) 原料に投入する窒素膜付きウエーハを増加させ、酸素濃度を7ppma (JEIDA)に制御し、結晶中心部でのF/G値を0.12～0.24mm²/K・minの範囲内で引上げた以外40は、実施例1と同様にして、窒素がドープされたシリコン単結晶棒を引上げた。次に、得られた単結晶棒の窒素濃度が計算上 $6 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ となる部分からウエーハを切り出し、このウエーハに、800℃×4時間+1000℃×16時間の熱処理を施した。そして、熱処理後のウエーハの内部欠陥密度を測定した。内部欠陥密度の測定は、OPP (Optical Precipitate Profiler、バイオラッド社製) を用いて測定した。

【0067】測定結果は $5 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9$ ケ/cm³となり、極低酸素でありながら、内部欠陥密度はそれほど低くないことが判った。このことは、このウエー

ハのゲッタリング効果の高さを示すものである。

【0068】(比較例2) 比較例として窒素ドープを行わず、実施例2と同様に酸素濃度を7 ppm (JEIDA) としてシリコン単結晶棒を引上げた。実施例2と同様に、得られた単結晶棒からウエーハを切り出し、このウエーハに、800°C × 4時間 + 1000°C × 16時間の熱処理を施した。そして、熱処理後のウエーハの内部欠陥密度を実施例2と同様にOPPを用いて測定した。測定結果は、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ ケ/cm³ と低い数値に留まった。これは、窒素をドープしていない場合は酸素析出が促進されないためであると考えられる。

【0069】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0070】例えば、上記実施形態においては、直径6インチのシリコン単結晶を育成する場合につき例を挙げて説明したが、本発明はこれには限定されず、窒素をドープしながら結晶全面がN領域となるように制御すれば、直径8~16インチあるいはそれ以上のシリコン単結晶にも適用できる。

【0071】また、本発明のCZ法には、CZ法によって窒素をドープしたシリコン単結晶棒を育成する際に、融液に磁場を印加するいわゆるMCZ法も含まれることは言うまでもない。

【0072】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、窒素ドープCZ結晶の引上げ結晶中に含まれる酸素濃度を5 ppm以下 の極低酸素にすることにより、N領域中のOSF領域の有無に拘らず、拡大したN領域を有効に利用できるようになり、従来法に比べて極めて高生産

性、高歩留り、低成本でボイド型欠陥もOSFも転位クラスターもない無欠陥シリコン単結晶ウエーハを製造することが可能となる。この場合、IG能力を附加したければ、PBS等の方法を追加すればよい。

【0073】また、酸素濃度を5~8 ppmとして、窒素ドープにより拡大するOSF領域を利用すれば、OSFを発生せず、OSF核起因の転位ループの発生のない結晶から無欠陥ウエーハを開発した。しかも微小酸素析出物が存在するのでIG能力を持つものとなる。この場合、微小酸素析出物で耐圧特性が若干劣化があるので、RTA装置等で熱処理にかけば耐圧特性を向上させることができる。さらに、このような実質的に無欠陥ウエーハをSOI層として使用すれば、ボイド型欠陥がSOI層を貫通するために生ずる不良が発生せず、また、CZウエーハであるため大口径化が可能であり、しかも比較的安価に得られるので、高品質のSOIウエーハの製造コスト低減を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

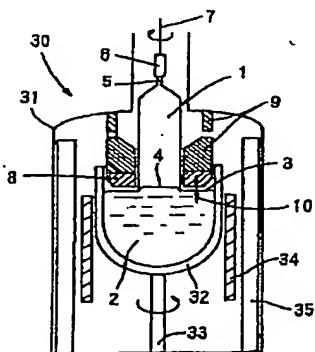
【図1】本発明で使用したCZ法による単結晶引上げ装置の概略説明図である。

【図2】本発明で使用した急速加熱・急速冷却装置の一例を示す概略説明図である。

【符号の説明】

1…成長単結晶棒、 2…シリコン融液、 3…湯面、 4…固液界面、 5…種結晶、 6…シードチャック、 7…ワイヤ、 8…固液界面断熱材、 9…上部回続断熱材、 10…湯面と固液界面断熱材下端との隙間、 30…単結晶引上げ装置、 31…引上げ室、 32…ルツボ、 33…ルツボ保持軸、 34…ヒータ、 35…断熱材。 20…熱処理装置、 21…チャンバー、 22…加熱ランプ、 23…オートシャッター、 24…石英トレイ、 25…3点支持部、 26…バッファ、 27…パイロメータ、 28…ウエーハ。

【図1】



【図2】

